

## Über die Derivate der Asaronsäure.

Von: JOSEF HARASZTI.

(Auszug der voranstehenden, in ungarischer Sprache geschriebenen, Mitteilung.)

Derivate der Asaronsäure (2.4.5-Trimethoxy-benzoesäure) wurden bisher in der Literatur nicht beschrieben. Der Grund dessen ist in der grossen Labilität der Carboxylgruppe zu suchen, welche schon bei verhältnismässig leichten Einwirkungen abspaltet.

Verfasser gelang es das sehr unbeständige Asaronsäurechlorid zu fassen und liess dieses mit Alkoholaten, Natriumphenolat, Borneol, weiterhin mit Ammoniak, Anilin, p.-Anisidin, p.-Phenetidin, Asarylamin, Urethan, Carbamid und schliesslich mit Natrium-acetessigester reagieren.

*Asaronsäurechlorid* wurde durch behandeln der Asaronsäure in abs. benzolischer Lösung mittels Thionylchlorid, oder Phosphorpentachlorid dargestellt. Will man ein vorzüglich reines Praeparat und gute Ausbeuten erreichen, so bevorziehe man die Anwendung des Thionylchlorids. — Das sehr unbeständige Asaronsäurechlorid kann aus abs. Benzol umgelöst werden. Es liefert weisse Krystalle, die bei 115—116 C° schmelzen und stets Spuren von unveränderter Asaronsäure enthalten, von welcher das Produkt auch durch wiederholtes Umlösen nicht befreit werden kann. Öfteres Umlösen ist sogar gerade zu vermeiden, da das Produkt dabei an Asaronsäure immer reicher und reicher wird, was mit der grossen Unbeständigkeit des Säurechlorids in Zusammenhange steht. Wenn man jedoch mit ganz reiner Asaronsäure und sorgfältig gereinigtem Thionylchlorid arbeitet und nach Beendigung der Reaction (2 Stun-

den in der Kälte, nachher 2 Stunden Siedehitze) das Thionylchlorid im Vacuum verjagt, gelangt man zu einem, praktisch ganz reinem, „Roh“-produkt, welches unmittelbar zur Ausführung weiterer Umwandlungen durchaus geeignet ist.

Sämtliche Reactionen wurden mit dem nicht-krystallisiertem Säurechlorid in abs. benzolischer Lösung ausgeführt. Auf diese Weise wurden folgende Verbindungen dargestellt:

*Asaronsäuremethylester.* Aus Asaronsäurechlorid und suspendiertem Natriummethylat in abs. benzolischer Lösung. Gelbliche Krystalle aus Ligroin. Fp.: 97·5 C°.

*Asaronsäureaethylester.* Aus Asaronsäurechlorid und suspendiertem Natriumaethylat in abs. benzolischer Lösung. Reaction verläuft schon in der Kälte; Erwärmen ist unbedingt zu vermeiden. — Gelbliche Krystalle aus Benzol-Ligroin (1 : 10). Fp.: 72 C°.

*Asaronsäurephenylester.* Aus Asaronsäurechlorid und suspendiertem Natriumphenolat in abs. benzolischer Lösung. — Weisse Blättchen aus Alkohol. Fp.: 119 C°.

*Asaronsäurebornylester.* Aus Asaronsäurechlorid und Borneol in abs. benzolischer Lösung. Weisse, verfilzte Nadeln aus Petrolaether. Fp.: 73 C°.

*Asaronsäureisoamylester.* Aus Asaronsäurechlorid und Natriumisoamylat (1-Methyl-butan-1-ol) in abs. benzolischer Lösung. — Gelbliches, fast geruchloses Öl. Kp 0·2 mm.: 142 C°.

*Asaronsäureamid.* Durch Einleiten von trockenem Ammoniak in eine abs. benzolische Lösung des Asaronsäurechlorids. — Schneeweisse Nadeln aus Alkohol. Fp.: 184·5 C°.

*2.4.5-Trimethoxy-benzonitril.* Durch Behandeln von Asaronsäureamid mittels Phosphoroxychlorid. — Gelbliche, verfilzte Nadeln aus Alkohol. Fp.: 112·5 C°.

*Asaroylanilid.* Aus Asaronsäurechlorid und Anilin in abs. benzolischer Lösung. — Weisse Täfelchen aus Alkohol. Fp.: 154·5 C°.

*Asaroylanisidin.* Aus Asaronsäurechlorid und p.-Anisidin in abs. benzolischer Lösung. — Rosa Nadeln aus Alkohol. Fp.: 117 C°.

*Asaroylphenetidin.* Aus Asaronsäurechlorid und p.-Phenetidin in abs. benzolischer Lösung. — Rosa Nadeln aus Alkohol. Fp.: 130 C°.

*N-Asaroyl-asarylamin.* Aus asaronsäurechlorid und Asarylamin in abs. benzolischer Lösung. — Rosa Nadeln aus Alkohol. Fp.: 146·5 C°.

*Asaroylcarbamid.* Aus Asaronsäurechlorid und Carbamid in abs. benzolischer Lösung. — Schneeweisse Nadeln aus Alkohol. Fp.: 215·5 C°.

*Asaroylurethan.* Aus Asaronsäurechlorid und Urethan in abs. benzolischer Lösung. — Schneeweisse Nadeln aus Alkohol. Fp.: 168 C°.

*Asaroyl-acetessigester.* Aus Asaronsäurechlorid und Natrium-acetessigester in abs. aetherischer Lösung. — Neben diesem Mono-acylderivat bildet sich auch stets das Bis-acylderivat (s. unten). Ersteres ist in Laugen löslich und kann somit vom Bis-acylderivat leicht getrennt werden. — Gelblich-weiße Prismen aus Methanol. Fp.: 115 C°.

*Bis-asaroyl-acetessigester.* Aus Asaronsäurechlorid und Natrium-acetessigester in abs. aetherischer Lösung durch längeres Einwirken (ca.: 2 St. Siedehitze). — Weiße Mikrokristalle aus Alkohol. Fp.: 127–127·5 C°.

Wie aus den oben angegebenen Daten ersichtlich, zeigen die Ester der Asaronsäure in ihren physikalischen Eigenschaften eine merkwürdige Anomalie. Es sinken nämlich die Schmelzpunkte bei steigender Kohlenstoffatomezahl des Alkoholkomponenten allmählich tiefer und tiefer. Während z. B. Asaronsäuremethylester bei 97·5 C° schmilzt, ist Asaronsäureisoamylester bei Zimmertemperatur schon flüssig.

Nennenswert ist die quantitative Bildung des Asaronsäureamids in benzolischer Lösung aus Asaroylchlorid und Ammoniakgas. Dieser quantitativ verlaufende Vorgang ermöglichte auch die Ausbeute der Säurechloridbildung indirekt zu bestimmen und eignet sich ganz besonders zur Identifizierung des sehr unbeständigen Asaroylchlorids.

Ein entschieden grosses Interesse kann dem Asaroyl-acetessigester zugeschrieben werden. Diese Verbindung hat — wie dies einige Handversuche zeigten — die allgemeinen chemischen Eigenschaften der acylierten Acetessigester-Derivate inne, und kann somit zur Darstellung gewisser — voraussichtlich physiologisch wirksamer — heterocyklischer Verbin-

dungen als Ausgangssubstanz herangezogen werden. — Diesbezügliche Untersuchungen sind stets im Gange.

\*

Die Mikroanalysen wurden mit Apparaten ausgeführt, welche das I. Chemische Institut der K. ung. Franz-Josef Universität mit materieller Hilfe des „Ungarischen Landesfond zur Förderung der Naturwissenschaften“ anschafte.

Szeged, im März. 1931.

---